

특2003-0076579

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.
C08K 5/56

(11) 공개번호 특2003-0076579
(43) 공개일자 2003년09월26일

(21) 출원번호 10-2003-7006951
(22) 출원일자 2003년05월23일
 변역문제출일자 2003년05월23일
(86) 국제출원번호 PCT/JP2001/11613 (87) 국제공개번호 WO 2002/59209
(86) 국제출원출원일자 2001년12월28일 (87) 국제공개일자 2002년08월01일
(81) 지정국 국내특허 : 중국 대한민국 미국 EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴 핀란드 사이프러스 터키

(30) 우선권주장 JP-P-2001-00016339 2001년01월24일 일본(JP)
(71) 출원인 토레이 엔지니어링 컴퍼니, 리미티드
일본 오사카후 오사카시 기타쿠 나카노시마 3초메 3반 3고 (나카노시마 미쯔이빌딩)
(72) 발명자 이즈미다신야
일본520-2141시가켄,오쓰시,오에1초메1반45고토레이엔지니어링가부시키가이샤내
이토코지
일본520-0865시가켄,오쓰시난고2초메38-18
오야마미노루
일본253-0005가나가와켄,치가사키시,마쓰카제다이11-13
스즈키아쓰시
일본350-0833사이타마켄,가와고에시,요시노다이1초메103-54
(74) 대리인 박천배

심사청구 : 없음

(54) 폴리이미드 수지 전구체 용액, 그 용액을 이용한전자부품용 기재, 및 그 기재의 제조방법

요약

폴리이미드 기재 상에 팔라듐 화합물을 함유하는 폴리이미드 수지 전구체 용액을 도포·건조시켜 폴리이미드 수지 전구체층을 형성하고, 이어서 수소 공여체의 존재하에 있어서 자외선을 조사해 도금 밀바탕층을 형성한 후, 무전해도금처리해 의해 밀바탕 금속층을 형성하며, 또한 표면도금층을 형성한 후 또는 형성하기 전에 상기 폴리이미드 수지 전구체층을 가열 이미드화 하여 폴리이미드 수지층으로 함에 의해, 전자부품용 기재를 제조한다.

그리고, 본 발명은, 금속층과의 밀착성이 대단히 높고, 또한 기재가 본래의 특성을 상실함이 없이, 절연성이 높은 전자부품용 기재, 전자부품용 기재의 제조에 이용하는 폴리이미드 수지 전구체 용액을 제공할 수 있다.

대표도

도1

색인어

전자부품용 기재

영세서

기술분야

본 발명은, 폴리이미드 수지층을 가지는 미세 가공용의 전자부품 재료·기재의 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

플렉시블 프린트 기판, TAB 재료나 CSP 재료로서 구리 바름(銅張)의 폴리이미드 기재가 사용되고 있으나, 기기의 소형화나 신호의 전달속도의 고속화 등에 따라 고밀도 미세 배선이나 미세 비아 등의 미세가공이 필요해져, 금속막의 밀착강도가 높은 재료가 점점 요구되고 있다.

종래는, 밀착강도가 높은 구리 바름 폴리이미드 기재를 얻기 위해, 폴리이미드 표면을 이온 불바드나 코로나 방전 등의 건식 전처리를 행한 후에, 니켈이나 크롬 등의 밀바탕 금속을 스퍼터로 부착시켜, 그 위에 무전해도금과 전해도금을 행하여 금속막을 형성시키는 방법이 채용되고 있다.

그러나, 이 방법으로는 전처리나 스퍼터를 진공중에서 행하기 때문에 고가의 기기가 필요하며, 양산성(量産性)이 낮아, 코스트가 높아져 공업적으로는 그리 유리한 방법이라고는 말하기 어렵다.

한편, 건식전처리나 스퍼터링 없이, 촉매부여와 무전해도금이나 전해도금으로 구리 바름 폴리이미드를 제조한 경우는, 고가의 기기는 소용없지만, 금속과 폴리이미드의 밀착강도가 낮아 실용상 사용할 수 없다는 문제가 있었다.

기재표면에 금속층을 형성하는 수단으로서, 염화제1주석을 환원제로 하는 염화팔라듐 촉매를 이용하는 방법이 있으며, 최근에는, 유리나 세라믹의 표면에 금속층을 형성하기 위해, 산화아연막과 염화팔라듐의 반응으로 팔라듐 촉매를 흡착시켜, 환원제로 환원하는 방법이나 산화아연의 광반도체 특성을 이용하여 산화아연에 광을 조사하여, 금속이온을 환원하는 방법이 일렉트로닉스 실장기술(VOL. 11, No. 6, P32, 1995)에 보고되어 있으나, 이 방법은 산화아연 박막이 용이하게 형성되고, 또한 밀착성이 높은 유리나 세라믹 등의 무기재료에 한정되기 때문에, 유기재료에 대하여는 적용할 수 없었다.

또, 폴리이미드 필름 표면을 알칼리 가수분해하여, 폴리이미드산으로 한 후, 황산등이나 염화팔라듐을 흡착시킨 후, 의산(鐵酸)소다를 환원제로 하여 저압 수증기의 자외선을 조사하는 방법(제13회 일렉트로닉스 실장학회합집 P183, 1999)이 보고되어 있으나, 자외선 조사에 의한 촉매층의 형성에 요하는 시간이 매우 길고, 또한 환원제의 분해에 의해 NaOH가 생성하여 알칼리성으로 되어, 폴리이미드 필름이 열화한다고 하는 문제가 있었다.

게다가, 상기의 방법은, 어느 것이나 기재의 표면에만 금속층이 형성되는 방법이기 때문에, 금속층이 기재의 속까지 들어간 이른바 앵크효과를 얻을 수가 없다.

그래서, 상기의 문제를 해결하기 위해, 피도금물의 표면에 귀금속의 염을 용해한 도막을 형성한 후, 수소, CO, H₂S 등의 환원성 가스로 환원하는 방법(특공평5-61296호)이나 환원제로 직접 환원가능한 금속화합물과 점촉적으로만 환원가능한 금속화합물을 조합하는 방법(특개평5-306469호)이 제안되어 있다.

그렇지만, 특공평5-61296호 기재의 방법은 환원가스의 폭발, 독성 등 안전면에서의 문제가 많고, 특개평5-306469호 기재의 방법은 금속화합물의 첨가량이 수지 100 중량부 당 약 200 중량부로 다량 필요하기 때문에 수지의 특성(강도, 절연성 등)이 상실되거나, 금속화합물이 완전히 환원되지 않은 채 수지중에 남아, 금속 이온 마이그레이션이 일어나기 쉬운 등 절연성에 문제가 있었다.

본 발명은, 고가의 기기를 사용하지 않고, 금속층과의 밀착강도가 매우 높으며 또한, 기재가 본래의 특성을 상실하지 않는, 절연성이 높은 전자부품용 기재, 전자부품용 기재의 값싼 제조방법, 전자부품용 기재의 제조에 이용하는 폴리이미드 수지 전구체 용액을 제공함을 목적으로 하고 있다.

발명의 상세한 설명

본 발명에 있어서의 폴리이미드 수지 전구체 용액은, 팔라듐화합물이 폴리이미드 수지 전구체에 균일하게 분산하고, 또한 팔라듐화합물과 폴리이미드 수지 전구체가 착체를 형성하고 있음을 특징으로 하는 것이다.

더구나, 폴리이미드 수지 전구체로서, 폴리아믹산, 폴리아믹산의 유도체의 적어도 1종으로 이루어지는 폴리이미드 수지 전구체 바니시를 사용하고, 팔라듐화합물로서, 팔라듐아세틸아세톤 착체(錯體) 또는 팔라듐 유기산염을 사용하는 것이 균질의 폴리이미드 수지 전구체층을 형성함에 있어 바람직하다.

또, 본 발명에 있어서의 전자부품용 기재는, 폴리이미드 기재에 표면도금층을 형성한 전자부품용 기재에 있어서, 폴리이미드 기재와 표면도금층의 사이에 폴리이미드 수지 전구체 용액을 이용하여 형성된 폴리이미드 수지층을 가짐을 특징으로 하는 것이다.

또, 본 발명에 있어서의 전자부품용 기재의 제조방법은, 폴리이미드 기재 상에 팔라듐화합물을 함유하는 폴리이미드 수지 전구체 용액을 도포·건조시켜 폴리이미드 수지 전구체층을 형성하고, 이어서 수소 공여체의 존재하에 있어서 자외선을 조사하여 도금 밀바탕 핵을 형성한 후, 무전해도금처리에 의해 도금 밀바탕 금속층을 형성하며, 다시 표면도금층을 형성한 후 또는 형성하기 전에 상기 폴리이미드 수지 전구체층을 가열 이미드화 하여 폴리이미드 수지층으로 함을 특징으로 하는 것이다.

더구나, 수소 공여체로서, 물, 알코올 또는 알코올 수용액을 사용하는 것은, 자외선 조사에 의한 팔라듐 착체의 팔라듐 이온을 효율적이고 또한 안정적으로 팔라듐 금속에 환원할 수가 있으므로 바람직하다.

도면의 간단한 설명

도 1은, 본 발명의 전자부품용 기재의 단면도이다.

도 2는, 본 발명의 전자부품용 기재의 제조방법을 공정순으로 단면적으로 보이는 그림이며, (a)는 폴리이미드 기재 상에 폴리이미드 수지 전구체층을 형성한 상태를 나타내는 단면도, (b)는 수소 공여체의 존재하에 있어서 자외선을 조사하여 도금 밀바탕 핵을 형성한 상태를 나타내는 단면도, (c)는 무전해도금처리에 의해 도금 밀바탕 금속층을 형성한 상태를 나타내는 단면도, (d)는 표면도금층을 형성한 한 상태를 나타내는 단면도, (e)는 폴리이미드 수지 전구체층을 가열 이미드화 하여 폴리이미드 수지층으로 한 상태를 보이는 단면도이다.

는 단면도이다.

도 3은, 폴리아미드 수지 전구체 용액에 팔라도아세틸아세톤 착체를 첨가한 경우의 점도변화 및 폴리아미드 수지 전구체 용액의 점도변화를 보이는 그림이다.

도 4는, 자외선 조사전후에 있어서의 폴리아미드 수지 전구체 박막의 팔라듐의 결합 에너지를 변화시켜 나타내는 XPS 분석결과를 보이는 그림이다.

도 5는, 무전해니켈도금 후의 니켈도금 밀바탕 금속층 및 폴리아미드 수지 전구체 박막의 깊이 방향의 오제 분석차트이다.

실시예

(발명을 실시하기 위한 최량의 형태)

본 발명의 실시의 형태에 있어서의 전자부품용 기재(1)는 도 1에 보이는 바와 같이, 폴리아미드 기재(2)와 표면도금층(7)의 사이에 있는 도금 밀바탕 금속층(6)의 일부를, 폴리아미드 수지 전구체 용액을 이용하여 폴리아미드 기재(2) 상에 새로 형성된 폴리아미드 수지층에 싸넣은 구조로 되어 있다.

이 실시의 형태에 있어서의 전자부품용 기재의 제조방법은, 도 2에 보이는 바와 같이, 폴리아미드 기재(2) 상에 팔라도화합물(4)을 함유하는 폴리아미드 수지 전구체 용액을 도포 건조시켜 폴리아미드 수지 전구체층(3)을 형성하고(도 2(a)), 이어서 수소 공여체(8)의 존재하에 있어서 자외선(9)을 조사하여 팔라도화합물(4) 중의 팔라듐 이온을 팔라듐 금속에 환원함에 의해 도금 밀바탕 핵(5)을 형성하고(도 2(b)), 무전해도금처리에 의해 도금 밀바탕 금속층(6)을 형성하며(도 2(c)), 다시 표면도금층(7)을 형성하고(도 2(d)), 그 다음, 상기 폴리아미드 수지 전구체층을 가열 이미드화 하여 폴리아미드 수지층으로 함(도 2(e))에 의해, 전자부품용 기재(1)를 제조하는 것이다.

이와 같이 하여 획득된 품용 기재(전해구리도금 두께 24 μ m)의 금속층과 폴리아미드 수지층 간의 밀착강도를 JIS C-6481에 의해 측정된 결과, 필 강도는 11~14 N/cm(1100~1400gf/cm)로, 종래의 스퍼터/무전해도금/전해도금에 의한 방법으로 제조한 전자부품용 기재의 필 강도와 동등이상이었다.

본 발명에서 사용되는 폴리아미드 기재로서는, 비 열가소성 폴리아미드 수지, 열가소성 폴리아미드 수지가 있고, 예를 들어, 시판의 피로멜리트산 무수물(PMDA)과 옥시디아닐린(OOA)으로 이루어지는 폴리아미드, 비페닐테트라카르본산 무수물(BTDA)과 p-페닐렌디아민(PDA)로 이루어지는 폴리아미드 및 이들의 모노머의 공중합체, 방향족 테트라카르본산 무수물과 분자중에 -O-, -CO-, -Si- 등의 굴곡기(屈曲基)를 가진 방향족 디아민 등으로 이루어지는 열가소성 폴리아미드, 그 위에다 지환식 카르본산 무수물과의 공중합체 등의 용제가용형(溶劑可溶型) 열가소성 폴리아미드 등을 들 수 있으며, 이들의 폴리아미드 기재는 전자부품 재료분야에서는 주로 필름상(狀) 기재로서 사용된다.

폴리아미드 수지 전구체로서는, 폴리아미드 수지와 같은 모노머 성분으로부터 획득된 폴리아믹산 바니시 또는 분자중에 감광성기(感光性基)를 함유하는 폴리아믹산 바니시를 사용한다. 예를 들어, 토레이(가부)의 '토레이니스' 바니시나 '포토니스' 바니시, 아베코산(가부)의 'U-바니시' 등을 들 수 있으며, 폴리아미드 수지 전구체 바니시와 용제가용형 폴리아미드 바니시를 혼합사용할 수도 있다.

용제가용형 폴리아미드 바니시로서는 신니피테프가카루 제 열가소성 폴리아미드 바니시 'SPI-200N' 등이 있다.

팔라도화합물로서는, 팔라듐의 각종 염이나 유기 카르보닐 착체가 있으며, 팔라듐 염으로서의 염산염, 황산염, 초산염, 수산염(硫酸鹽), 구연산염 등을 들 수 있다. 또, 유기 카르보닐 화합물로서는 아세틸아세톤이나 디벤조일메탄 등의 β -디케톤류나 아세트초산에틸 등의 β -케토카르보닐에스테르 등을 들 수 있다. 특히, 팔라도초산염이나 아세틸아세톤 착체 등의 유기염이나 착체화합물은, 입수가 용이한 것이라든가 유기용매에의 용해성이나 열안정성, 광반응 후에 수지중에 염소이온 등의 무기이온이 남지 않는 것 등으로 즐겨 사용된다.

상기 유기 카르보닐 착체는 폴리아미드 수지 전구체의 용매인 n-메틸-2-피롤리돈(NMP)이나 NN'-디메틸아세트아미드(DMAc)에 용해한 후, 폴리아미드 수지 전구체 바니시에 균일하게 혼합·용해시켜, 예를 들어, 스프레이나 바코터, 또는, 스크린인쇄 등을 사용하여 폴리아미드 기재의 위에 박막층으로서 도포되어, 유기 카르보닐 착체의 열분해 온도 이하, 통상은 150°C 이하의 온도로 건조된다.

건조후의 폴리아미드 수지 전구체층의 막두께는 통상 0.1~10 μ m이고, 또 폴리아미드 수지 전구체층중의 착체 농도는, 착체의 종류에 따라 달라져, 예를 들어, 팔라도아세틸아세톤 착체나 초산팔라듐의 경우는 0.1~10 중량% 정도, 염화팔라듐의 경우는 1~5 중량% 정도가 바람직하다.

스크린인쇄법은 폴리아미드 기재 상에 포토리소(photo-litho) 등의 공정을 거치지 않고 직접 배선이나 접속 범프 등을 형성하는 데 바람직하다.

폴리아미드 수지 전구체와 팔라도화합물의 반응에 의해 고분자 착체가 형성되는 것은, 후술하는 실시예 12 내지 실시예 14에 기재된 바와 같이, 폴리아미드 수지 전구체에 팔라도화합물을 첨가한 때의 점도상승이나 겔형성에서 분명하다.

후술의 실시예 12에 기재된 바와 같이 도 3에 폴리아미드 수지 전구체 용액에 팔라도아세틸아세톤 착체를 첨가한 경우의 점도변화 및 폴리아미드 수지 전구체 용액의 점도변화를 나타낸다.

또, 팔라도아세틸아세톤 착체의 대신에, 초산팔라듐이나 염화팔라듐을 첨가한 경우에도 같은 경향을 볼 수 있다. 그러나, 후술의 비교예8에 기재된 바와 같이, 팔라도아세틸아세톤 착체의 대신에 동(11)아세틸아세톤 착체를 첨가한 경우는, 용액의 점도변화나 겔화현상은 전혀 일어나지 않는다.

따라서, 폴리아미드 수지 전구체와 팔라도화합물의 반응에 의한 고분자 착체의 형성은 팔라듐 이온에 특유한 것이며, 팔라듐 이온이 폴리아미드 수지 전구체의 관능기와 반응해서, 폴리머 분자중에 팔라듐 이온이

배위한 착체를 형성하여, 하나의 성분으로서 거둬 들어진 상태에 있는 것이라 생각된다.

즉, 폴리이미드 기재 표면에 도포·건조시켜 형성한 폴리이미드 수지 전구체층에 있어서는, 팔라듐 이온이 단순히 균일하게 분포하여 있을 뿐 아니라, 폴리이미드 전구체층 표면에 있는 폴리머 분자의 한 성분으로서 표면에도 노출하게 분포하여 있다고 생각된다.

실제로, 후술하는 실시예 1에 기재된 바와 같이, 도 4에 보이는 폴리이미드 수지 전구체층 표면의 XPS 측정결과 및 도 5에 보이는 오제 스펙트럼 측정의 결과에서, 이들의 팔라듐 착체가 폴리이미드 수지층 표면 및 수지층의 깊이방향에도 균일하게 존재하여 있는 것이 확인되고 있다.

본 발명에서 사용하는 자외선으로서, 수은 자외선 램프나 자외선 레이저 발생장치로부터 방사되는 파장 450nm 이하의 자외선을 사용할 수 있고, 370nm 이하의 자외선이 유효하며, 254nm의 자외선이 특히 유효하다. 자외선 램프로서는 시판의 저압 수은등이 즐겨 사용된다.

도 4에 보이는 폴리이미드 수지 전구체층 표면의 XPS의 측정결과에 따라서, 팔라듐 이온이 팔라듐 금속에 환원되어 있음을 알 수 있다.

즉, 자외선을 조사하면 팔라듐 고분자 착체화합물이 광을 흡수하여 여기(勵起)되어, 여기착체 분자중의 팔라듐 이온이 수소 공여체의 존재하에서 팔라듐 금속까지 환원되어 밀바탕 도금층이 형성된다.

더구나, 착체화합물의 광반응을 촉진하기 위해, 금속과 폴리이미드의 밀착성 등에 특별한 악영향이 없는 한, 증감제를 첨가할 수도 있다.

수소 공여체로서는 물, 알코올 또는 알코올 수용액 등이 있으나, 특히, 상기의 자외선 파장역에 자외선 흡수가 너무 없어, 폴리이미드 수지 전구체층 표면과 적당한 정도의 젖음성을 가지는 알코올 수용액이 즐겨 이용된다. 게다가, 금속이온을 금속에 환원하는 반응은, 산소가 있으면 반응이 저해되므로, 자외선 조사시는 공기(산소)를 차단하는 것이 바람직하다. 용상은 수소 공여체에 폴리이미드 기재를 침지시킨 상태로 조사하나, 수소 공여체가 물인 경우는 수중조사 등에서 외부로부터 물을 공급하면서 조사하는 외에 폴리이미드 수지 전구체층에 미리 수분을 충분히 흡착시켜 이용하는 것이 가능하다.

더구나, 자외선의 조사시간은 자외선의 조사강도에 따라서 다르나, 자외선 램프로부터의 자외선 조사에서는, 용상의 조사시간은 1분~20분 정도, 레이저 발생장치로부터의 자외선 조사의 경우는 용상의 조사시간은 60초 이내이다. 자외선 조사량으로서, 오크세이사쿠쇼 제 자외선조도계 UV-02로 측정 한 경우 500~15000mJ/cm² 정도이며, 특히, 1500~9000mJ/cm² 정도가 바람직하다. 조사량이 과다하면 폴리머 자체의 손상 등도 일어나므로 바람직하지 않다.

자외선 조사된 폴리이미드 수지 전구체층을 가지는 폴리이미드 기재는, 도금 밀바탕 핵을 촉매로 하여 무전해도금처리가 행해져 도금 밀바탕 금속층이 형성된 후, 무전해도금처리나 전해도금처리 등으로 필요한 금속막두께로 되기 까지 금속도금이 행해져, 수세·건조 후, 질소분위중에서 400℃까지 가열되어 이미드화 된다. 더구나, 가열 이미드화는 무전해도금처리에 의한 밀바탕 금속층 형성후이면, 전해도금 전후의 어느 단계에서 행하여도 좋다.

밀바탕 금속층을 형성하기 위한 무전해도금욕(浴)으로서, 특히 한정되지 않으나, 금속이온에 대한 배리어성(性)과 폴리이미드 수지 전구체의 내약품성(내알칼리성)에서 생각하여 용상은 중성으로부터 약산성의 차(次)아린산염계(系)나 디메틸아미노보란계의 니켈도금욕이 즐겨 이용된다. 또, 전해도금욕에는 용상의 전해도금이나 전해니켈도금 욕 등을 이용할 수가 있다.

상기의 방법으로 획득된 전자부품용 기재(전해도금도금 두께 18μm)를 이용하여, 포토리소 에칭법으로 L/S=100/100 (μm)의 배선을 작성하고, 배선 이외의 부분의 폴리이미드 수지 전구체층을 에칭으로 제거한 후, 선간 절연저항을 JIS C-5016으로 측정 한 바, 1.5×10¹²Ω·cm라는 높은 절연저항이 획득되었다.

본 발명에서 획득되는 전자부품용 기재는, 도금 밀바탕 핵이 폴리이미드 수지 내에 존재하고 있기 때문에, 그의 앵커효과에 의해 도금 밀바탕 금속층과 폴리이미드 수지의 밀착강도가 대단히 높다. 또, 배선형성 후의 선간 절연성에도 뛰어나, 미세 가공용의 전자부품재료로서 실용 사용할 수 있는 것이다.

이하, 실시예 및 비교예에 의해 본 발명을 구체적으로 설명한다.

실시예 1

시판의 파라돌아세탈아세톤 착체(이하 파라돌 착체라 약한다)를 n-메틸2-피롤리디논(이하 NMP라 약한다)에 용해한 용액을 도레이(가부)의 폴리이미드 수지 전구체 바니시 '도레이니스' #3000에 첨가하고, 바니시 용액 당 파라돌 착체의 함유량이 1wt/vol%가 되도록 바니시 용액을 조정하였다. 이 바니시 용액은 폴리이미드 수지 전구체 당 대개 5wt%의 파라돌 착체를 함유하고 있다.

더구나, 1wt/vol%란, 예를 들어, 파라돌 착체 0.01g이 '도레이니스' 바니시 용액 1ml에 용해한 농도를 의미한다.

이어서, 아베고산(가부)의 폴리이미드 기재 '유피렉스-S'의 시판 10×10cm(두께 50μm)를 1% NaOH 수용액 및 1% HCl 수용액으로 처리하고, 순수한 물로 세정하여 건조시킨 후, 상기 바니시 용액을 바코터로 도포하고, 실온 및 120℃에서 건조시켜, 도막의 두께가 약 5μm의 기재를 획득하였다. 기재표면을 XPS 분석한 결과는 도 4에 보이는 바와 같으며, 표면에 파라돌 이온의 존재가 확인되었다.

상기 기재상에 물을 적하하고, 석영판의 사이에 끼워 수막을 형성한 상태에서, 저압 수은등을 이용하여 자외선을 3분간 조사하였다. 자외선의 조사량은 오크세이사쿠쇼 제의 조도계 'UV-02'로 측정 한 결과, 4500mJ/cm²이었다. 기재표면을 XPS 분석한 결과는 도 4에 보이는 바와 같이, 파라돌 금속이 검출되어, 파라돌 이온이 파라돌 금속에 환원되어 있음을 알 수 있다.

이어서, 자외선을 조사한 기재를 65℃에 가온된 멜테크(가부)의 차이린산소다를 환원제로 한 무전해니켈도

금속 '엔플레이트 Ni-426' (PH=6~7)에 5분간 침지시켰던 바, 자외선 조사부에 균일한 금속광택이 있는 도금층이 형성된 기재를 획득하였다. 상기 기재를 수세하여 건조시켜, 도금 밀바탕 층을 형성하였다. 획득된 기재의 니켈도금부 및 폴리이미드 수지 전구체층의 오제 스펙트럼을 측정한 결과는 도 5에 보이는 바와 같이, 니켈이 폴리이미드 수지 전구체층의 심부까지 검출되었다.

다시, 전해도금욕으로 전류밀도 $3.3A/dm^2$ 의 전해도금을 행하여, 동막두께 $24\mu m$ 의 동피복 폴리이미드 기재를 획득하였다.

전기의 기재를 질소분위기중에 있어서, $150^\circ C$ 로 건조시킨 후, 다시 $400^\circ C$ 까지 가열하고, $400^\circ C$ 로 15분간 유지하여 폴리이미드 수지 전구체층을 이미드화 한 후, $20^\circ C$ 까지 냉각하였다.

획득된 기재의 금속부와 폴리이미드 수지층 간의 필 강도를 JIS C-6481에 정해진 방법으로 측정한 결과, $14N/cm(1400gf/cm)$ 였다.

실시예 2.

실시예 1의 폴리이미드 수지 전구체액의 팔라듐 착체의 함유량을 $0.5wt/vol\%$ 로 변경하고, 같은 모양의 처리를 행하여, 동막두께 $22\mu m$ 의 전자부품용 기재를 획득하였다. 획득한 기재의 금속부와 폴리이미드 수지층 간의 필 강도를 JIS C-6481에 정해진 방법으로 측정한 결과, $12N/cm(1200gf/cm)$ 였다.

실시예 3

실시예 1의 자외선 조사량을 $7500mJ/cm^2$ 로 변경하여, 같은 모양의 처리를 행하였다.

실시예 4

실시예 1의 자외선 조사량을 $9000mJ/cm^2$ 로 변경하여, 같은 모양의 처리를 행하였다.

실시예 5

실시예 1의 폴리이미드 수지 전구체액의 팔라듐 착체의 함유량을 $0.5wt/vol\%$ 로, 자외선 조사량을 $7500mJ/cm^2$ 로 변경하여, 같은 모양의 처리를 행하였다.

실시예 6

실시예 1의 폴리이미드 수지 전구체액의 팔라듐 착체의 함유량을 $0.5wt/vol\%$ 로, 자외선 조사량을 $9000mJ/cm^2$ 로 변경하여, 같은 모양의 처리를 행하였다.

실시예 1로부터 실시예 6의 동막두께 및 필 강도를 표 1에 보인다.

[표 1]

실시예 No.	팔라듐착체 함유량 wt/vol%	자외선 조사량 mJ/cm^2	동막두께 μm	필 강도 N/cm
1	1.0	4500	24	14
2	0.5	4500	22	12
3	1.0	7500	24	14
4	1.0	9000	24	13.5
5	0.5	7500	20	11
6	0.5	9000	20	11.5

실시예 7

시판의 초산팔라듐을 NMP에 용해한 용액을, 도레이(가부)의 폴리이미드 수지 전구체 바니시 '도레이니스' #3000에 첨가하여, 초산팔라듐 함유량이 $1wt/vol\%$ 가 되도록 바니시 용액을 조정하였다.

이어서, 아베고산(가부)의 폴리이미드 기재 '유피렉스-S'의 시편 $10 \times 10cm$ (두께 $50\mu m$)를 1% NaOH 수용액 및 1% HCl 수용액으로 처리하고, 순수한 물로 세정하여 건조시킨 후, 상기 바니시 용액을 도포하고, $120^\circ C$ 로 건조시켜, 도막의 두께가 $4\mu m$ 의 기재를 획득하였다.

상기 기재상에 20% 에탄올 수용액을 적하하고, 석영판의 사이에 끼워 에탄올 수용액막을 형성한 상태에서, 저압 수은등을 이용하여 자외선을 3분간 조사하였다.

이하, 실시예 1과 같은 모양의 처리를 행하였다.

실시예 8

실시예 7의 초산팔라듐 함유량을 $0.5wt/vol\%$ 로 변경하여, 같은 모양의 처리를 행하였다.

실시예 7 및 실시예 8의 동막두께 및 필 강도를 표 2에 보인다.

[표 2]

실시예 No.	팔라듐착체 함유량 wt/vol%	자외선 조사량 mJ/cm ²	등막두께 μm	필 강도 N/cm
7	1.0	4500	24	14
8	0.5	4500	24	13.5

실시예 9

실시예 1의 아베고산(가부)의 폴리이미드 기재 '유피렉스-S'를 도레이듀퐁(가부)의 폴리이미드 필름 '가프톤테'으로 변경하여, 같은 모양의 처리를 행하였다. 획득된 전자부품용 기재의 등막두께 및 필 강도를 표 3에 보인다.

[표 3]

실시예 No.	팔라듐착체 함유량 wt/vol%	자외선 조사량 mJ/cm ²	등막두께 μm	필 강도 N/cm
9	1.0	4500	23	13.5

실시예 10

실시예 1의 도레이(가부)의 폴리이미드 수지 전구체 바니시 '도레이니스'에 신티폰세아테프가카루(가부)의 열가소성 폴리이미드 바니시 'SPI-200N'을 같은 양 혼합한 혼합물에, 팔라듐 착체의 NMP용액을 첨가하여, 팔라듐 착체의 함유량이 1wt/vol%로 되도록 바니시 용액을 조정하였다.

이어서, 순수한 물로 세정하여 건조시킨 도레이듀퐁(가부)의 폴리이미드 기재 '가프톤EN'(두께 50μm)상에, 상기 바니시 용액을 도포하고, 120℃로 건조시켜, 두께가 3μm의 폴리이미드 수지 전구체와 열가소성 폴리이미드로 이루어지는 박막층을 가지는 기재를 득하였다.

상기 기재 상에 20% 에탄올 수용액을 적하하고, 석영판의 사이에 끼워 에탄올, 수용액을 형성한 상태에서, 저압 수은등을 이용하여 자외선을 3분간 조사하였다. 자외선의 조사량은 오크세이사쿠쇼 제의 조도계 'UV-02'로 측정한 결과, 7500mJ/cm²이었다.

이하, 실시예 1과 같은 모양의 처리를 행하였다. 획득된 전자부품용 기재의 등막두께 및 필 강도를 표 4에 보인다.

[표 4]

실시예 No.	팔라듐착체 함유량 wt/vol%	자외선 조사량 mJ/cm ²	등막두께 μm	필 강도 N/cm
10	1.0	7500	20	11.5

실시예 11

시판의 염화팔라듐 5%수용액을 NMP에 용해한 용액을, 도레이(가부)의 폴리이미드 수지 전구체 바니시 '도레이니스' #3000에 첨가하여, 염화팔라듐 함유량이 1wt/vol%가 되도록 조정하였다. 상기 용액을 첨가하면 첨가부소가 겉화 하기 때문에, NMP용액을 더 첨가하고, 80℃에 가온하여, 농도가 균일하게 되기까지 약 1시간 교반하였다.

이하, 실시예 1과 같은 모양의 처리를 행하였다. 획득된 전자부품용 기재의 등막두께 및 필 강도를 표 5에 보인다.

[표 5]

실시예 No.	팔라듐착체 함유량 wt/vol%	자외선 조사량 mJ/cm ²	등막두께 μm	필 강도 N/cm
11	1.0	4500	20	11

실시예 12

NMP(2g)에, 도레이(가부)의 폴리이미드 수지 전구체 바니시 '도레이니스' #3000(1g)과 팔라듐아세틸아세톤 착체를 혼합하여, 용액의 점도변화를 조사하였다. 그 결과, 도 3에 보이는 바와 같이, 혼합직후와 30분 경과후의 용액상태에 큰 변화는 보이지 않았으나, 그 후 점도는 급격히 증대하고 있어, 고분자 착체가 형성되었음을 알 수 있다.

아베고산(가부)의 폴리이미드 기재 '유피렉스-S'의 시편 10×10cm(두께 50 μ m)를 1% NaOH 수용액 및 1% HCl 수용액으로 처리하고, 순수한 물로 세정하여 건조시킨 후, '도레이니스' 바니시와 팔라도아세틸아세톤 착체의 혼합용액을 도포하여, 120℃로 건조후, 수막으로 공기를 차단한 상태에서 저압수은등의 자외선(7500 mJ/cm²)을 조사하여, 65℃에 가온된 엘텍(가부)의 차아린산소다를 환원제로 한 무전해니켈도금욕 "엔플레이트 Ni-426"(PH=6~7)에 침지시킨 결과를 표 6에 보인다.

표중의 농도란 바니시 용액 당 팔라도아세틸아세톤 착체의 농도%이고, 용해량이란, 팔라도아세틸아세톤 착체의 용해량이다. 또, 용해성이란 상기 용액이 겔화 한 경우, 폴리이미드 기재에 도포할 수 있게 80℃에 가온하며 NMP를 추가하여 용해시키기 위해 필요한 NMP량이다.

[표 6]

농도(%)	용해량(g)	NMP량(g)	용액상태	용해성	도금성
1.0	0.01	2.0	겔상(狀)	12g으로 용해	○
0.5	0.005	2.0	젤리상	6g으로 용해	○
0.1	0.001	2.0	점도상승	추가불요	○

여기서, 도금성의 ○는 10~15분 사이에 시료표면 전체에 니켈도금이 양호하게(고르게 한결같이) 형성된 것을 의미한다.

실시예 13

NMP(2g)에 상기 바니시 용액(1g)과 초산팔라듐을 혼합하여, 실시예 12와 같은 모양으로 용액의 점도변화를 조사한 결과를 표 7에 보인다. 또한, 혼합직후와 1시간 경과후의 용액상태에 큰 변화는 보이지 않았으나, 그 후의 점도는 급격히 증대하였다. 이는 고분자 착체가 형성되었음을 의미한다.

표중의 농도란 바니시 당 초산팔라듐의 농도%이고, 용해량이란 초산팔라듐의 용해량이다. 또, 용해성이란 상기 용액이 겔화 한 경우, 폴리이미드 기재에 도포할 수 있게 80℃에 가온하며 NMP를 추가하여 용해시키기 위해 필요한 NMP량이다.

[표 7]

농도(%)	용해량(g)	NMP량(g)	용액상태	용해성	도금성
1.0	0.01	2.0	겔상(狀)	12g으로 용해	○
0.5	0.005	2.0	젤리상	6g으로 용해	○
0.1	0.001	2.0	점도상승	추가불요	○

실시예 14

바니시 용액(1g)과 5% 염화팔라듐 수용액을 혼합하여, 실시예 12와 같은 모양으로 용액의 점도변화를 조사한 결과를 표 8에 보인다.

또한, 응집이란 바니시 용액과 5% 염화팔라듐 수용액을 혼합한 후, 급속히 겔화 하였음을 말한다. 이와 같은 상태변화에 따라, 점도는 급격히 증대하고 있어, 고분자 착체가 형성되었음을 알 수 있다.

표중의 농도란 바니시 당 염화팔라듐의 농도%이고, 용해량이란 염화팔라듐의 용해량이다. 또, 용해성이란 상기 용액이 겔화 한 경우, 폴리이미드 기재에 도포할 수 있게 80℃에 가온하며 NMP를 추가하여 용해시키기 위해 필요한 NMP량이다.

[표 8]

농도(%)	용해량(g)	용액상태	용해성	도금성
5.0	0.05	응집	4g으로 용해	○
1.0	0.01	응집	2g으로 용해	○

비교예 1

실시예 1에서, 자외선을 조사하지 않고, 그 외는 같은 모양의 작업을 행하였다.

비교예 2

실시예 2에서, 자외선을 조사하지 않고, 그 외는 같은 모양의 작업을 행하였다.

비교예 3

실시예 7에서, 자외선을 조사하지 않고, 그 외는 같은 모양의 작업을 행하였다.

비교예 4

실시예 11에서, 자외선을 조사하지 않고, 그 외는 같은 모양의 작업을 행하였다.

비교예 5

실시에 1에서, 수막으로 공기를 차단하지 않고 공중에서 자외선을 조사하고, 그 외는 같은 모양의 작업을 행하였다.

비교예 6

실시에 1에서, 가열에 의한 이미드화를 행하지 않고, 그 외는 같은 모양의 작업을 행하였다.

비교예 7

실시에 3에서, 가열에 의한 이미드화를 행하지 않고, 그 외는 같은 모양의 작업을 행하였다.

비교예 1로부터 7의 결과를 표 9에 보인다. 비교예에 보이는 바와 같이, 자외선을 조사하지 않거나, 수소 공여체가 존재하지 않은 상태에서 자외선을 조사한 경우는, 팔라듐 이온이 팔라듐 금속층에 완전히 환원되지 않기 때문에, 무전해도금처리에 의해 도금 밀바탕 금속층이 형성되지 않았다. 또, 가열에 의해 이미드화를 행하지 않는 경우는, 폴리이미드 수지 전구체층에 있는 도금 밀바탕 핵이 충분히 포착되지 않기 때문에, 전자부품용 기재(전해도금 두께 24 μ m)의 금속층과 폴리이미드 수지층 간의 밀착강도가 낮았다.

[표 9]

비교예 No.	무전해도금성	전해도금성	필강도
1	×	×	-
2	×	×	-
3	×	×	-
4	△(고르지않음)	×	-
5	△(고르지않음)	×	-
6	○	○	0.3N/cm
7	○	○	0.25N/cm

필 강도에 있어서의 -란, 도금이 완전히 부착하지 않아 필 강도가 측정될 수 없었음을 의미한다

비교예 8

실시에 12에서, 팔라듐아세틸아세톤 착체에 바꾸어, 동(II)아세틸아세톤 착체를 사용하여, 용액의 농도변화를 조사한 결과를 표 10에 보인다. 이 경우, 용액의 상태는 점도변화도 겔화도 관측되지 않고, 24시간 경과후에도 점도에 변화는 나타나지 않았다. 즉, 동(II)아세틸아세톤 착체를 이용하면 착체의 형성이 일어나지 않는 것으로 생각된다.

표중의 농도란 바나시 용액 당 동(II)아세틸아세톤 착체의 농도%이며, 용해량이란 동(II)아세틸아세톤 착체의 용해량이다.

[표 10]

농도(%)	용해량(g)	NMP량(g)	용액상태
1.0	0.01	3.0	액상
0.5	0.005	3.0	액상
0.1	0.001	3.0	액상

신/염상이용가능성

본 발명은, 팔라듐 화합물이 폴리이미드 수지 전구체에 균일하게 분산하고, 또한 팔라듐 화합물과 폴리이미드 수지 전구체가 착체를 형성하고 있는 폴리이미드 수지 전구체이기 때문에, 균질의 폴리이미드 수지 전구체층을 제공할 수 있다.

또, 본 발명은, 폴리이미드 기재와 표면도금층의 사이에 상기 폴리이미드 수지 전구체 용액을 이용하여 형성된 폴리이미드 수지층을 가지도록 구성되어 있기 때문에, 도금 밀바탕 금속층과 폴리이미드 수지의 밀착강도가 대단히 높은 전자부품용 기재를 제공할 수 있다.

또한, 본 발명은, 폴리이미드 기재 상에 팔라듐 화합물을 함유하는 폴리이미드 수지 전구체 용액을 도포·건조시켜 폴리이미드 수지 전구체층을 형성하고, 수소 공여체의 존재하에 있어서 자외선을 조사해 도금 밀바탕 핵을 형성한 후, 무전해도금처리에 의해 밀바탕 금속층을 형성하며, 이어서 표면도금층을 형성한 후 또는 형성하기 전에 상기 폴리이미드 수지 전구체층을 가열 이미드화 하여 폴리이미드 수지층으로 하게 하고 있기 때문에, 도금 밀바탕 핵이 폴리이미드 수지 내에 존재하고 있어, 그의 앵커효력에 의해 도금 밀바탕 금속층과 폴리이미드 수지의 밀착강도가 대단히 높은 전자부품용 기재를 제공할 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

팔라듐 화합물이 폴리이미드 수지 전구체에 균일하게 분산하고, 또한 팔라듐 화합물과 폴리이미드 수지 전

구체가 착체를 형성하고 있음을 특징으로 하는 폴리이미드 수지 전구체 용액.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

폴리이미드 수지 전구체가 폴리아믹산, 폴리아믹산의 유도체의 적어도 1종으로 이루어지는, 폴리이미드 수지 전구체 바니시임을 특징으로 하는 폴리이미드 수지 전구체 용액.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

팔라듐 화합물이 팔라듐아세틸아세톤 착체 또는 팔라듐 유기산염임을 특징으로 하는 폴리이미드 수지 전구체 용액.

청구항 4

폴리이미드 기재에 표면도금층을 형성한 전자부품용 기재에 있어서, 상기 폴리이미드 기재와 표면도금층의 사이에 청구항1 기재의 폴리이미드 수지 전구체 용액을 이용하여 형성된 폴리이미드 수지층을 가짐을 특징으로 하는 전자부품용 기재.

청구항 5

폴리이미드 기재 상에 팔라듐 화합물을 함유하는 폴리이미드 수지 전구체 용액을 도포·건조시켜 폴리이미드 수지 전구체층을 형성하고, 이어서 수소 공여체의 존재하에 있어서 자외선을 조사해 도금 밀바탕액을 형성한 후, 무전해도금처리에 의해 밀바탕 금속층을 형성하며, 또한 표면도금층을 형성한 후 또는 형성하기 전에 상기 폴리이미드 수지 전구체층을 가열 이미드화 하여 폴리이미드 수지층으로 함을 특징으로 하는 전자부품용 기재의 제조방법.

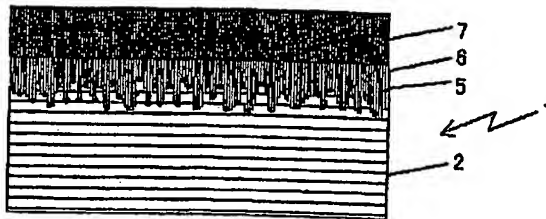
청구항 6

제 5 항에 있어서,

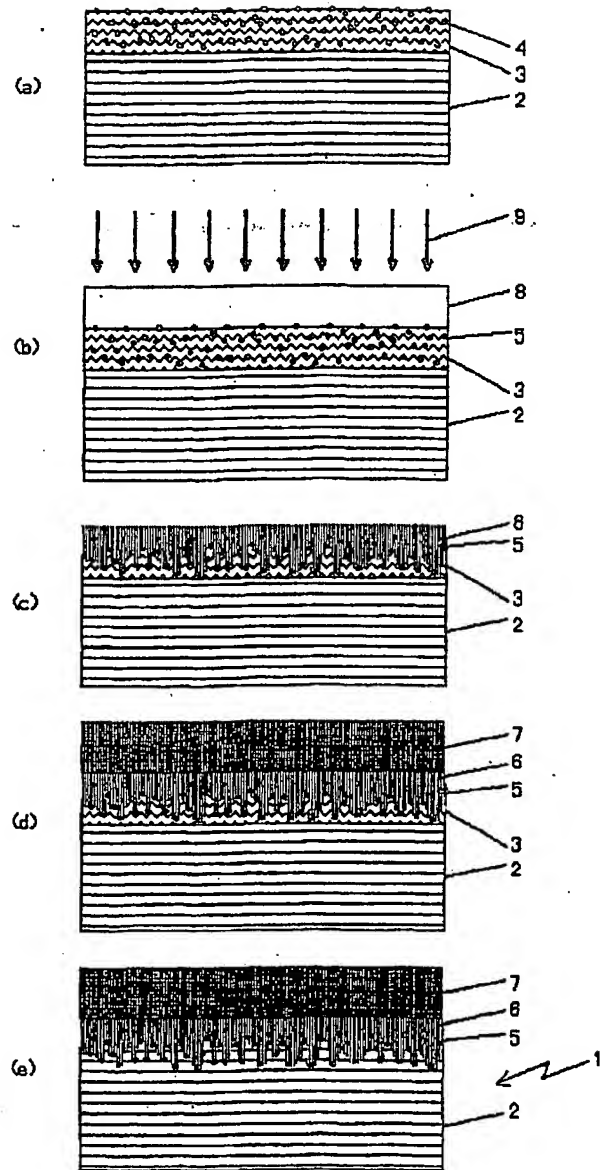
수소 공여체가 물, 알코올 또는 알코올 수용액임을 특징을 하는 전자부품용 기재의 제조방법.

도면

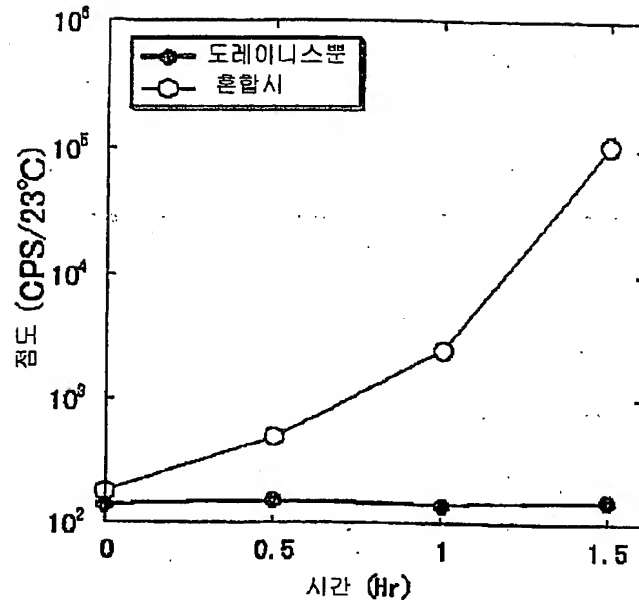
도면1



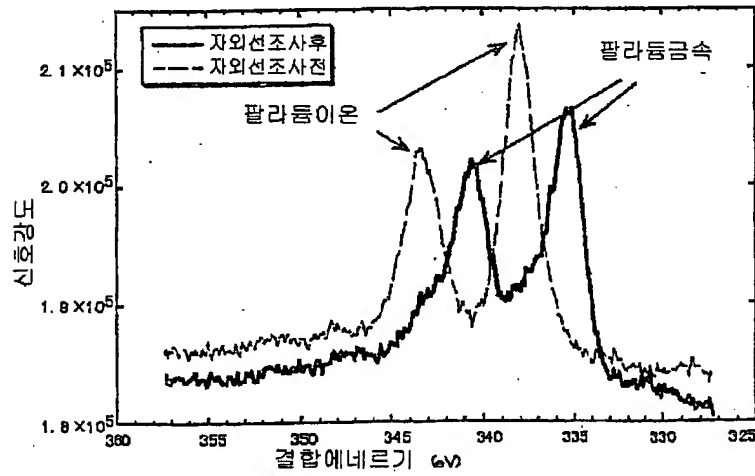
도면2



도면3



도면4



도면5

